

参考文献(第二章)

- [1] インバータ制御フルデジタル 直流TIG溶接機 取扱説明書(溶接用電源YC-300BZ3)
- [2] 「JSM-6390AS 分析走査電子顕微鏡」取扱説明書
- [3] 杉山清寛・福田光順・山中千博・下田正編「物理学実験 -大阪大学理学部物理学科・物理学実験テキスト-」 (2003 年)
- [4] 株式会社ジェイ・サイエンス関西 大阪支店「元素分析の基礎講座」
- [5] 日本化学会編、中村敏和編「電気物性・磁気物性」 (第 5 版 実験化学講座 7. 2003 年)
- [6] MPMS 取扱説明書
- [7] 安福精一・平松惇・山下信彦共著「電磁気学」 (1996 年)
- [8] 宇野良清・津屋昇・新関駒二郎・森田章・山下次郎共訳「キッテル固体物理学入門上・下」(2006 年)
- [9] 作道恒太郎著「固体物理 磁性・超伝導」 (1993 年)

第三章 試料合成

この系の試料合成では試料の質がバラつきやすい、その原因は3.2で詳しく述べるがこのバラつきを利用して、結果的に異なる質の試料を準備し、超伝導の乱れ依存性の研究を行った。また、意図的にBをAlに置換して不純物の導入も試みた。本章では $\text{Li}_2\text{T}_3\text{B}$ の合成法や試料評価について述べる。

3.1 原料の準備

試料 $\text{Li}_2\text{T}_3\text{B}$ (T: Pd、Pt) を合成するのに、それぞれの原料を必要な量秤量し、アーク炉に入れるまでリチウムは真空封入し、他の原料はアルゴン封入した。通常、狙った比率で原料を秤量するときは、秤量しにくいものから秤量し、その値を基準にして他の原料を秤量する。本実験では、Li を基準として秤量を行う。それは、Li は空気中の酸素や窒素と反応性が高く、速やかに秤量して真空封入する必要があるためである。Pd、Pt、B は Li の質量をもとに、作りたい試料のモル比を設定し、必要な物質の質量を計算した上で、電子天秤で正確に（誤差は0.1%までとする）秤量した。ただし、Li はアークメルトによる蒸発を考慮し、リッチ（10%）にした。使用した原料を表 3.1.1 に示めている。

表 3.1.1 使用した原料

	原子量	純度 [%]
Li	6.941	99.9
Pd	106.42	99.95
Pt	195.084	99.999 99.95
B	10.811	99.5
Al	26.9815386	99.999

Li は特に水分があると常温でも空気中の窒素や酸素と反応し、窒化リチウムや酸化リチウムを生じる。そこで、Li の窒化や酸化を防ぐためアルゴンガス雰囲気の中でカットしスクリービンに入れて秤量した。秤量した Li はパイレックス管で真空封入して保管する(図 3.1.1)。光沢面が多いほど良い原料である。また、Li と金属の反応性に留意し、Li 用カッター及びピンセットはセラミックのものを用いた。

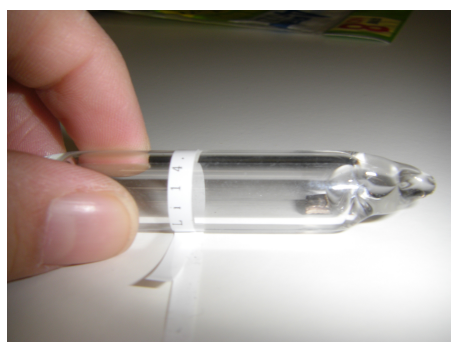


図 3.1.1 封入した Li

試料を合成するのに、後で説明するが、先に合金 T_3B を合成してから Li と合わせることで質の良い試料が出来上がる。その場合、原料の中で B は軽いからアークが直接に B に当たると飛散するので、正確な比率の試料を合成できない。そのため、B を Pd (Pt) で包んでから合成した。その様子を図 3.1.2 に示している。Pd(Pt)の原料を細いワイヤーにすることで、B を包みやすくしている。



図 3.1.2 Pd(Pt)のワイヤ、B、包んだ様子

3.2 アークメルト法

原料の準備をしてから、第二章で述べたようにアークメルト法で試料を合成した。以下、実際の合成方法について詳細に説明する。

アーク炉を用いて $\text{Li}_2\text{T}_3\text{B}$ (T: Pd、Pt)の合成を行うが、アーク炉は開放系の合成装置なので原料の蒸発に注意する必要がある。 $\text{Li}_2\text{T}_3\text{B}$ の合成では、特にLiの蒸気圧が問題となる。Liの融点は、PdとPt、Bに比べて極めて低く、またLiの沸点はPdとPt、Bの融点より低いため(表3.2.1)、一度に全てを融解するとLiが蒸発し、狙った比率で合成することができない。そこで $\text{Li}_2\text{T}_3\text{B}$ の合成には、2ステップアークメルト法を用いた[1]。2ステップアークメルト法はToganoが $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ の超伝導を始めて報告した時に採用した手法で、先に融点の高いPd (Pt)とBの合金を合成し、次にその合金とLiを合成するという、2段階でアークメルトをする方法である。 $\text{Li}_2\text{T}_3\text{B}$ の場合は先にPd(Pt)とBを合成することで単体のときと比べて融点がる性質を利用するからである。この時できるだけ融点を下げることが好ましいが、B-Pd状態図(図3.2.1)及びB-Pt状態図(図3.2.2)より、(B : T = 1 : 3)の比率で合成すると、 Pd_3B の融点が 1100°C 、 Pt_3B の比率では融点が 825°C であり、単体の時と比べると融点がることが分かる。次のステップで T_3B とLiを合成するが、融点の低下によって T_3B 合金とLiの合成が可能になるが、Liの蒸発の可能性は残る。また、アーク放電の時間が長くなるほど、Liが多く蒸発してしまう。そのため、本研究ではLiを10%リッチにし、アーク融解の回数もできるだけ少なくても均一に合成できるように試料合成を行った。

この多結晶試料の多くを図3.2.3のモノアーク炉で合成した。このアーク炉では図3.2.3(a)のように蓋が上にあるためアルゴンガスをチャンバーに保持することができ、酸化しやすい試料はしばらくの間は酸化しない利点がある。この装置は酸化しやすいLiには適した形である。試料を合成する際に気をつけることが二つある。一つはLiが酸化しないようにすること、もう一つは均一に合成することである。Liの酸化を防ぐためには、封入していたLiをアルゴンガス入れたスクリュビンに移動させる。合金をアーク炉にセットし、一度真空引いた後ア

ルゴンガス入れ、アルゴンガスを流したままでアーク炉の蓋を上げLiをセットする。均一に合成するためには、Liと合金をセットする場所とアークをあてる時間が重要である。試料のセットを色々試した結果、一番良いのは図3.2.3に示すように合金を下においてLiを上に向けて載せる方法である。まず、アークを合金に飛ばし、図3.2.3 (c)に示めしているように合金から溶かす。合金が融け始めると上に傾けて載せたLiが合金からの熱で融けて Li の自己発熱で非常に激しい反応が起こる。その後、試料の周りにアークを一周させることで、試料の均一性を高めている。Liの蒸発を防ぐため、アークを飛ばず時間を非常に短い時間(5秒以内程度)で合成を行った。その後、試料を反転させ、多くとも2～3回ぐらいの繰り返しで合成を試みた。合成した試料を図3.2.4に示している。一般的にアークメルト法で試料を合成する際、5回程度反転を繰り返して均一度を確保するが、 $\text{Li}_2\text{T}_3\text{B}$ ではLiの蒸発を防ぐため、短時間で少ない回数で合成している。そのため、均一な試料ができにくい場合もある。研究に用いた試料は、均一な試料を選別して物性を測定した。また、今回 B を Al 置換して不純物を入れることも試している。

$\text{Li}_2\text{T}_3\text{B}$ の質の異なった試料を多く合成し、本論文では示さないが、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の単結晶用試料合成も含めると、150個以上の試料を合成した。

表3.2.1 原料の融点と沸点の比較

	融点(°C)	沸点(°C)
Li	180.54	<u>1347</u>
Pd	<u>1552</u>	2964
Pt	<u>1769</u>	3827
B	<u>2077</u>	3870
Al	660	2519

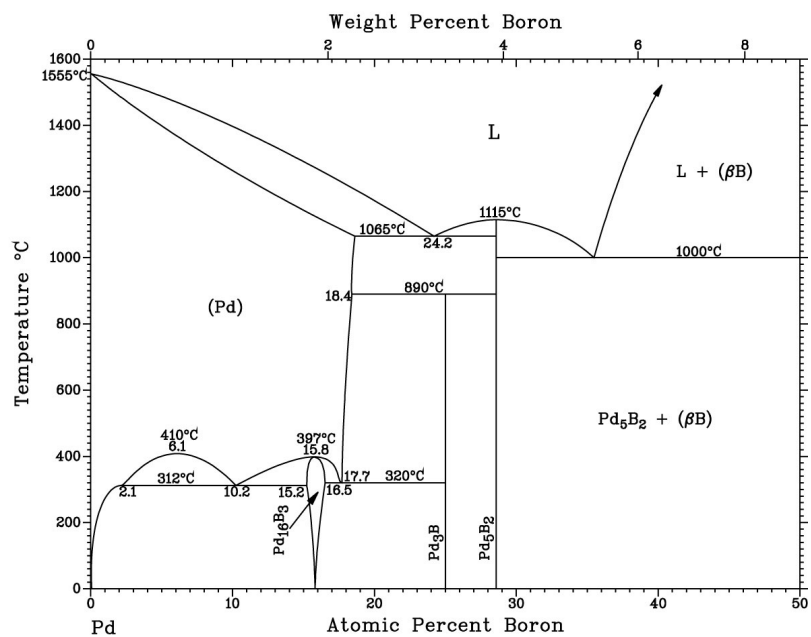


図 3.2.1 Pd-B 状態図

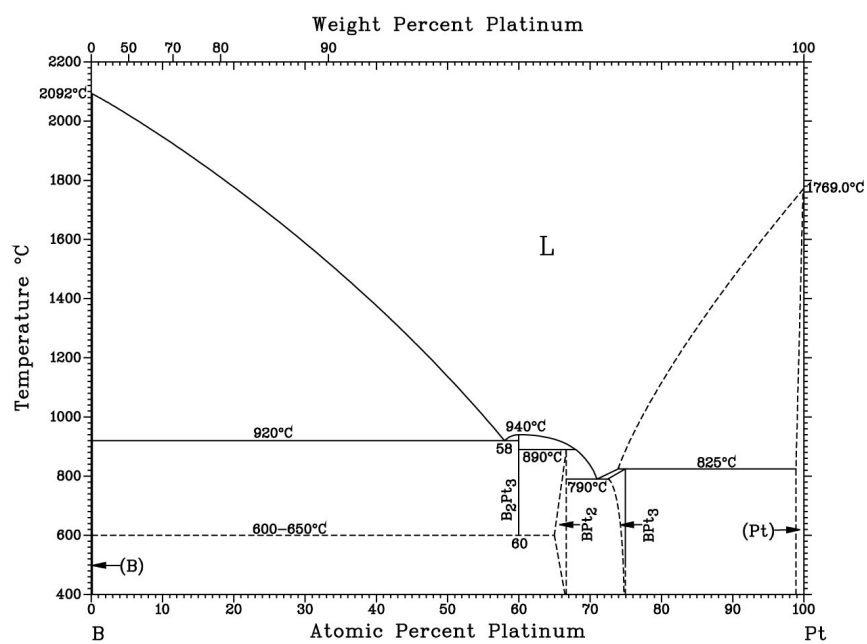


図 3.2.2 Pt-B 状態図

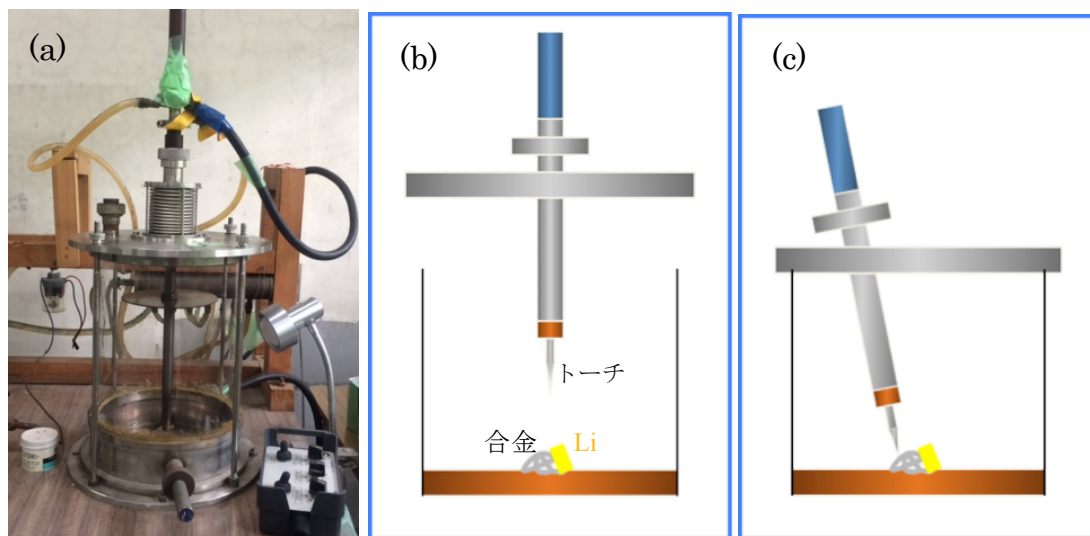


図 3.2.3 (a) モノアーク炉、 (b)モノアーク炉(蓋を開けている時)
(c)モノアーク炉(蓋を閉めている時と試料のセット及び試料を最初に溶かす場所)

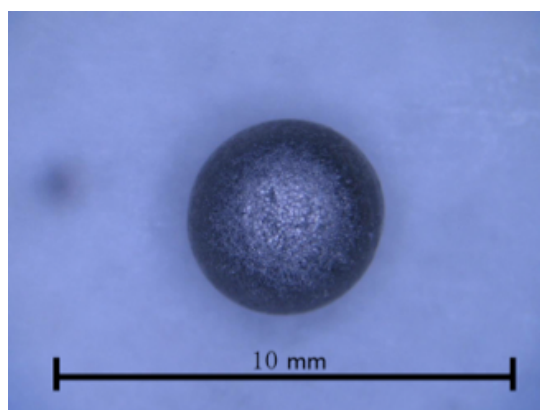


図 3.2.4 均一に合成され良い試料

3.3 試料の評価

アークメルト法で合成した条件に対して試料の均一性やLiの欠損及び不純物入れること等で試料の質はどうなるかを以下のような実験で調べて評価した。その結果、合成した多くの試料の中で $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では4つの試料を選び Pd#1、Pd#2、Pd#3、Pd#4と表現する。 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ も4つの試料を選び、Pt#1、Pt#2、Pt#3、Pt#4と表され、その物性測定を行っている。本節では、この8個の試料についての試料評価について述べる。まず、試料全体が均一に合成されているかをSEM-EDX 成分分析で調べた結果を3.3.1節に述べ、非磁性不純物や格子欠陥に対しての結晶の乱れや結晶構造の変化をXRDの回折実験で調べて3.3.2節に述べる。また、3.3.3節に超伝導の転移温度と残留抵抗の試料依存性を調べた結果を述べる。最後の3.3.4節ではLiの欠損を調べた結果を述べる。

3.3.1 SEM-EDXの実験結果

第2章2.2.1で述べたようにSEM-EDXは非破壊で成分分析が可能で、成分比の同定には有力な装置だが、残念ながら $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ のうち、LiとBは特性X線のエネルギーが測定可能範囲にないため有効に活用できない。本研究ではAl置換の試料についてAl量がPdとPtに対してどれぐらいの比率であるか、一様に入っているかどうかの確認に使用した。その結果を表3.3.1に示す。Alは試料の中に入っていることと比率もほぼ置換した量と同じぐらいになっていることが分かる。なお、SEM-EDX の試料台はAlの台なので、台の表面に薄い銅を貼って実験を行った。また、マッピング取ることによって試料の均一かどうかを調べた。図3.3.1に示すように試料の中のPtとAlは均一になっていることが分かる。また、試料の一部には酸素の比率が高い部分があるが、これは、余分なLiが酸化した部分と思われる。

表 3.3.1 SEM の実験結果

$\text{Li}_2\text{Pd}_3(\text{B}_{1-x}\text{Al}_x)$ x(Alの置換率)	SEM (実験結果)	$\text{Li}_2\text{Pt}_3(\text{B}_{1-x}\text{Al}_x)$ x(Alの置換率)	SEM (実験結果)
Pd#1(5%)	6.0%	Pt#1(5%)	6.3%
Pd#2(1%)	1.3%	Pt#2(1%)	1.7%
Pd#3(10%)	10.86%	Pt#3(0%)	0%
Pd#4(0%)	0%	Pt#4(0%)	0%

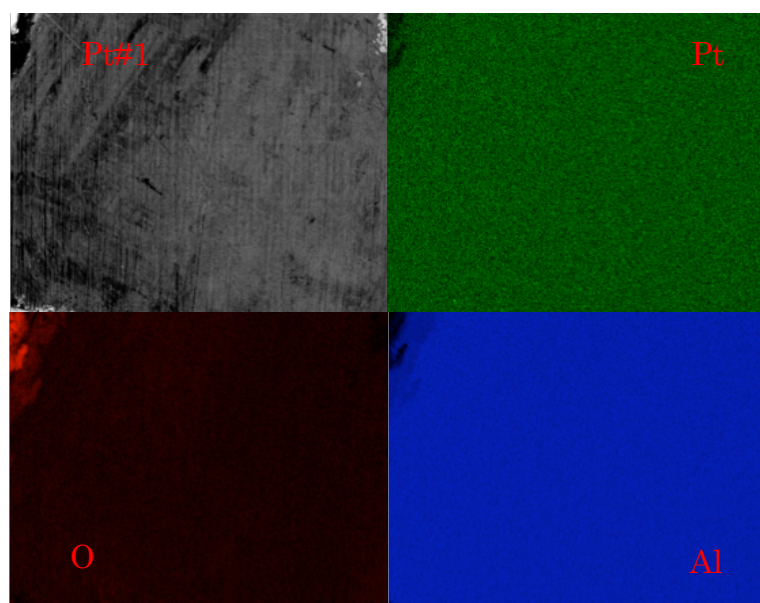


図 3.3.1 マッピングの結果

試料で、Pt と Al は均一にあることが分かる、この試料酸化しやすいから、少し酸素入っていることが分かる。

3.3.2 XRDの実験結果

$\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ ではXRDの実験結果から見ると合成した試料は $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ の結晶構造は単相になっていることがわかる。また、Pd#1からPd#4まで半値幅大きくなっていることが分かる。これは、BをAl置換しても結晶構造は変化していない、試料の質はPd#1からPd#4まで悪くなっていることが分かる。 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ では合成した試料は $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ のシミュレーションのピークとほとんど一致するが別相の LiPt_3B の非磁性不純物のピーク少し見られる。合成時の不均一性によって別相の LiPt_3B が少し形成されると思われる。少しできたがBをAl置換することで結晶構造は変化していないことが分かる。

$\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 両方ともBをAl置換することで結晶構造は変化していないことが分かる。

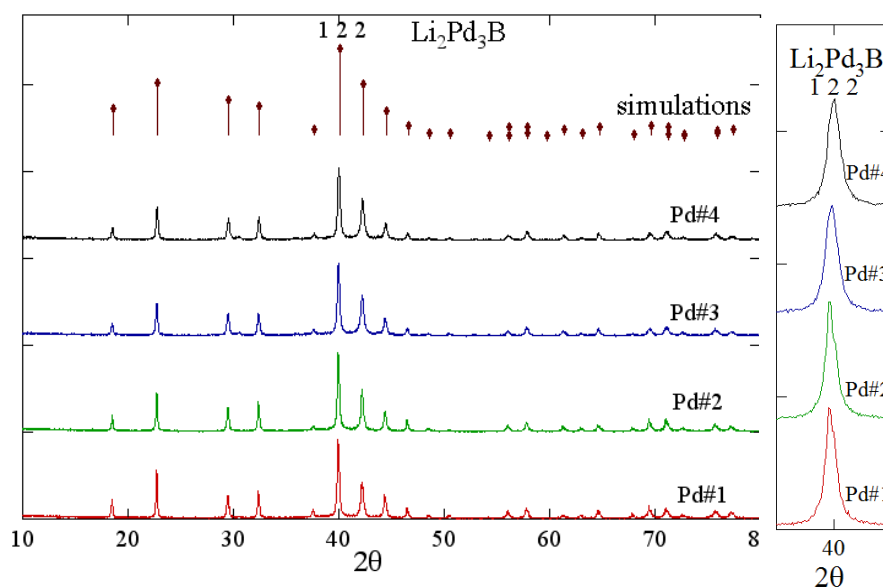


図 3.3.2 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ の XRD の実験結果

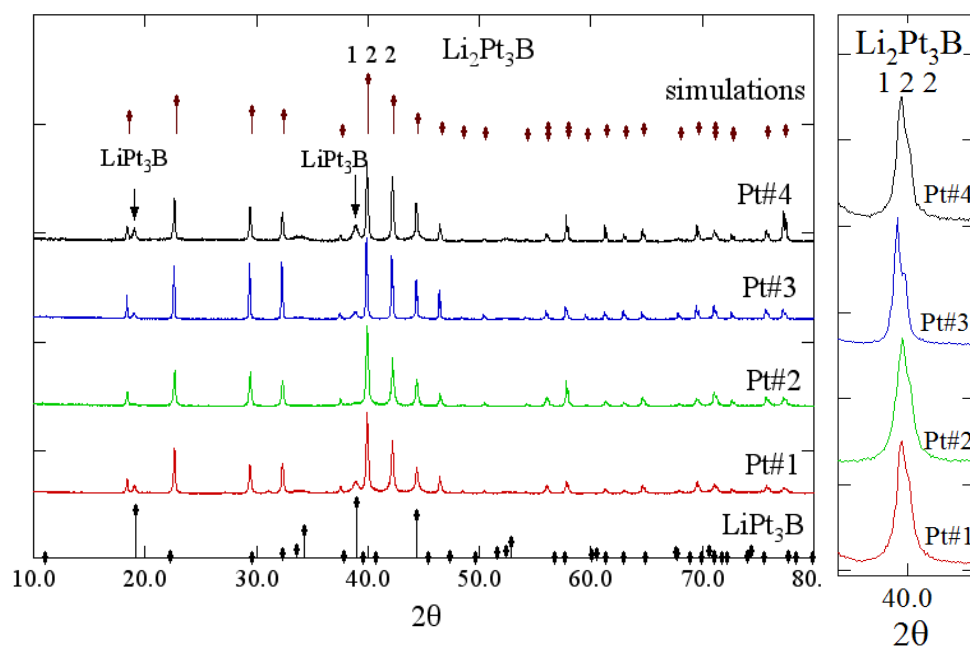


図 3.3.3 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の XRD の実験結果

A. 転移温度の試料依存性

58

B. 残留抵抗の試料依存性(BのAl置換の影響)

第4章に述べるが、非磁性不純物効果で異なる超伝導の性質を示す $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ の残留抵抗から見ると、図 4.2.1(a)に示すように $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では、残留抵抗は Pd#1 ($8.5 \mu\Omega\text{cm}$)、Pd#2 ($33.8 \mu\Omega\text{cm}$)、Pd#3 ($64.5 \mu\Omega\text{cm}$)、Pd#4($71.4 \mu\Omega\text{cm}$) であり、Pd#1 から Pd#4 まで残留抵抗大きくなっており、試料の質が悪くなっていることが分かる。Pd#1 (Al:5%)、Pd#2(1%)、Pd#3 (10%)、Pd#4 (0%) になっており、試料の質は Al 置換の量に依存しない結果になった。試料 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ でも残留抵抗が一番小さいのは Al の量が 5%の試料である。その結果を第4章の図 4.2.1(b)に示めしているように、残留抵抗はそれぞれ Pt#1 ($30.7 \mu\Omega\text{cm}$)、Pt#2 ($47.4 \mu\Omega\text{cm}$)、Pt#3 ($115.9 \mu\Omega\text{cm}$)、Pt#4($165.3 \mu\Omega\text{cm}$)になっており、Pt#1 から Pt#4 まで試料の質が悪くなっていることが分かる。試料の Al の量を見ると Pt#1 (Al の量: 5%)、Pt#2(1%)、Pt#3 (0%)、Pt#4 (0%)であり、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と同じように試料の質は Al 置換の量に依存しない。

これについて一つの原因として考えられるのは、蒸気圧の高い Li の欠損を防ぐ為に、極めて短時間で合成した結果、試料の均一度がバラつくことが挙げられる。試料を合成する時、合成する回数や時間等の合成する条件をコントロールするのは難しいので試料の質が異なる。もう一つの原因として、Al を少量入れた試料では、 $\text{T}_3(\text{B}_{1-x}\text{Al}_x)$ 合金の融点が下がったことで Li と合成しやすくなり、試料の均一度がよくなる可能性を考えた。そこで、合金 $\text{T}_3(\text{B}_{1-x}\text{Al}_x)$ の融点を示差熱分析で調べた。

合金の融点を調べた結果を図 3.3.4 に示す。Al を 5%入れた試料の融点が一番低くなっている。これは残留抵抗の一番小さい試料である。融点の低いから高い順は Pd#1 (Al:5%)、Pd#2(1%)、Pd#3 (10%)、Pd#4 (0%)になっていて、残留抵抗が小さいから大きくなる順と一致していることが分かる。Al を入れることで合金の融点下がって Li と合成しやすくなり、均一度の高い試料を合成できたと考えられる。 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と同じように Pt#1 (Al の量: 5%)が最も融点が低く、Pt#2(1%)、Pt#3 (0%)、Pt#4 (0%)の順番で高くなっている。融点が低い方

が試料の質が高くなっている。Al を入れることで合金の融点下がって Li と合成しやすくなり、質の良い試料を得られたと考えられる。

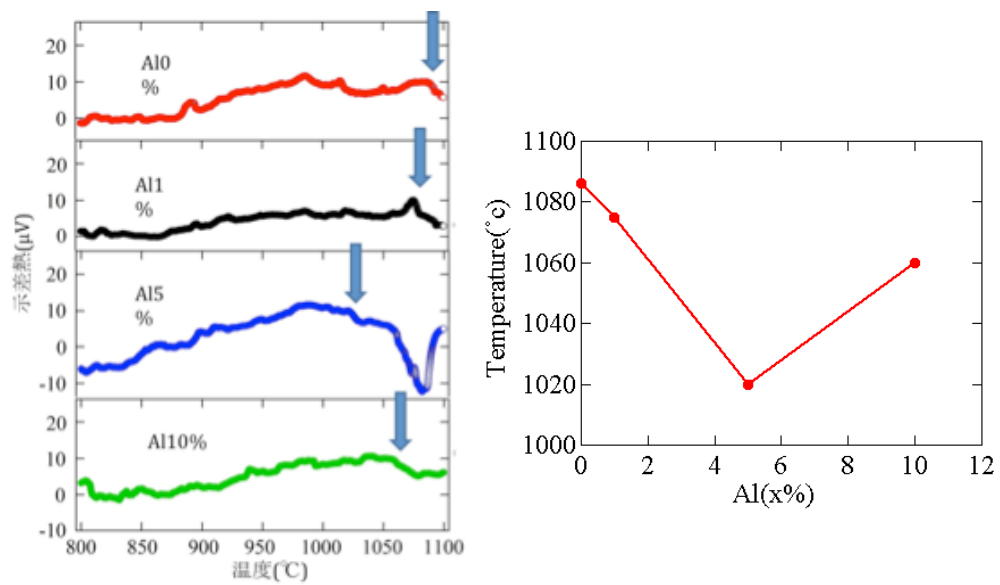


図 3.3.4 合金 Pd₃B の融点

参考文献(第三章)

- [1] P. Badica、 T. Kondo and K. Togano: J. Phys. Soc. Jpn. **74** (2005) 1014.

第四章 実験結果と考察

第三章で述べたアークメルト法で合成した $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の中からそれぞれ 4 つの質の異なった試料を選び帯磁率と電気抵抗及び比熱を測定することで乱れ効果を調べた。その結果、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は、結晶の乱れに対して明らかに異なる超伝導特性を示めしていることが分かった。その結果について述べる。なお、残留抵抗から試料の質を判定した結果、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では、Pd#1、Pd#2、Pd#3、Pd#4 の順で質が低下していき、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ では、Pt#1、Pt#2、Pt#3、Pt#4 の順で質が低下している。Pd#1、Pt#1 が最も質の高い試料である。

4.1 帯磁率の測定結果と考察

まず、超伝導の転移温度とマイスナー効果の試料依存性を調べた。

$\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は、合成時に球状になるので、球状試料のままで帯磁率を測定した。球状の試料の反磁場係数を $1/3$ に仮定して反磁場補正をしている。図 4.1.1(a) に $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ の結果を示す。すべての試料でほぼ 100% のマイスナー効果を示めす超伝導で考えることができる。転移温度は Pd#1 (7.95 K)、Pd#2 (7.78 K)、Pd#3 (7.74 K)、Pd#4 (6.99 K) になっており、Pd#1 から Pd#4 まで少し下がっていることが分かる。図 4.1.1(b) に $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の結果を示す。では Pt#1、Pt#2、Pt#3 の試料は超伝導を示めしている。それらの転移温度は Pt#1 (3.02 K)、Pt#2 (2.80 K)、Pt#3 (2.65 K) である。Pt#4 (2.2 K) では相転移が少し見えているが、マイスナー効果はどれぐらいかを調べるためにはもっと冷やさないといけない。測定装置の最低温度は 1.8 K で確認できなかった。後の電気抵抗の測定で相転移を確認している。 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ では、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と異なり、転移温度は大きくて低下していることが分かる。特に、このグラフで残留抵抗が大きい Pt#4 では転移温度の下がり方が大きい。

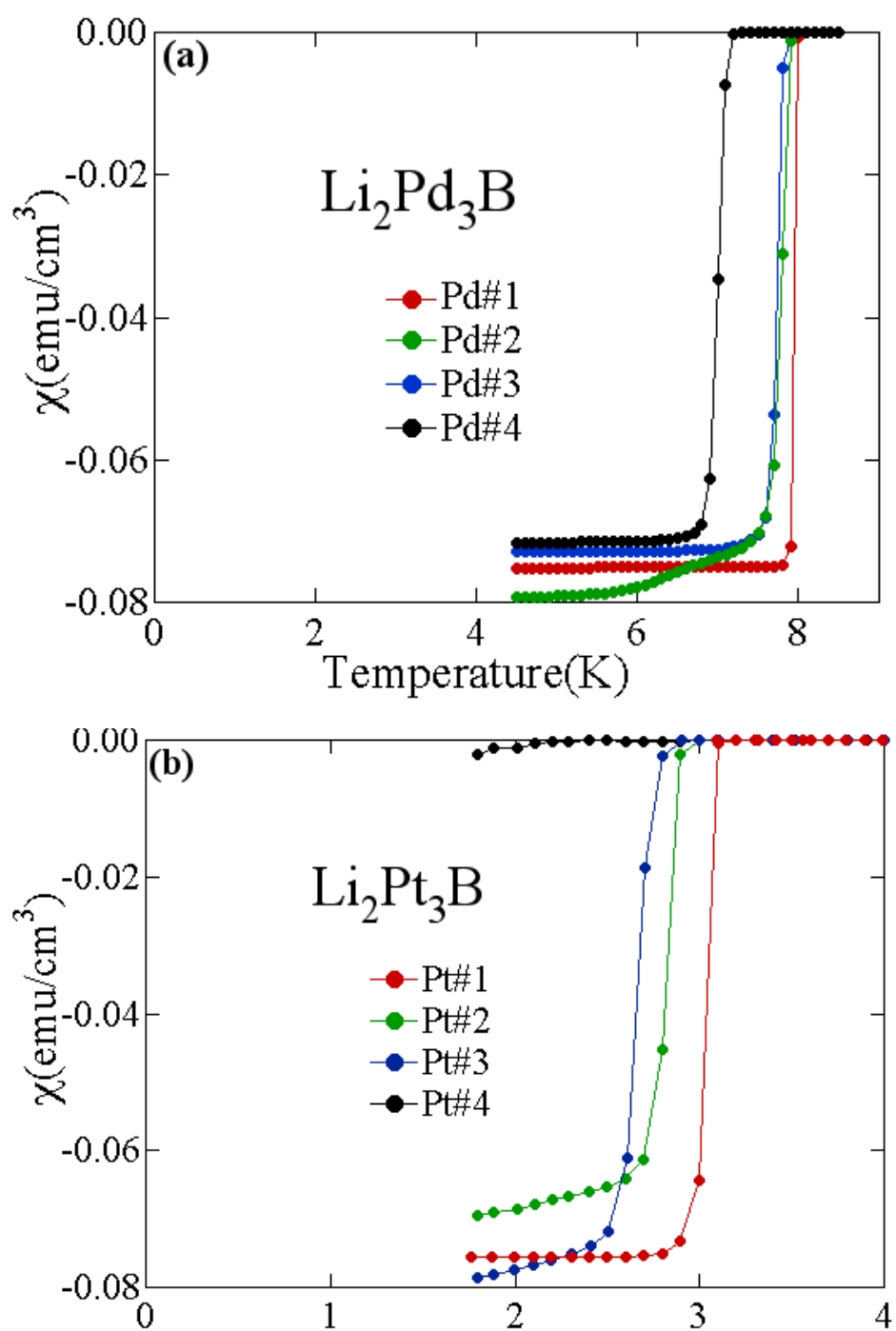


図 4.1.1 帯磁率の温度依存性

4.2 電気抵抗の測定結果と考察

超伝導のゼロ電気抵抗、転移温度及び非磁性不純物や格子欠陥等の乱れに対しての試料の質の評価の示標になる残留抵抗との相関を調べる為に、試料をカットして、より小さい試料で電気抵抗を測定した。

電気抵抗の測定結果を図 4.2.1 に示めしている、(a)は $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 、(b)は $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ 。図 4.2.1 に示めすように全部の試料で超伝導を示しており、残留抵抗は質の一番いい試料 Pd#1 から質の一番悪い試料 Pd#4 まで増大していることが分かる。 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では、残留抵抗は Pd#1 から Pd#4 まで $8.5\ \mu\Omega\text{cm}$ 、 $33.8\ \mu\Omega\text{cm}$ 、 $64.5\ \mu\Omega\text{cm}$ 、 $71.4\ \mu\Omega\text{cm}$ であり、それに対して、転移温度は Pd#1 (8.30 K)、Pd#2 (8.18 K)、Pd#3 (7.80 K)、Pd#4 (7.50 K)である。 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ では、残留抵抗は $30.7\ \mu\Omega\text{cm}$ 、 $47.4\ \mu\Omega\text{cm}$ 、 $115.9\ \mu\Omega\text{cm}$ 、 $165.3\ \mu\Omega\text{cm}$ であり、転移温度は Pt#1 (3.21 K)、Pt#2 (3.06 K)、Pt#3 (2.80 K)、Pt#4 (2.14 K)である。残留抵抗が大きくなることで試料の質が悪くなっていることが分かる、それに対して、スピン三重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ はスピン一重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と比べると転移温度の低下率が明らかに大きく、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の試料の質の依存性が大きいことが分かる。

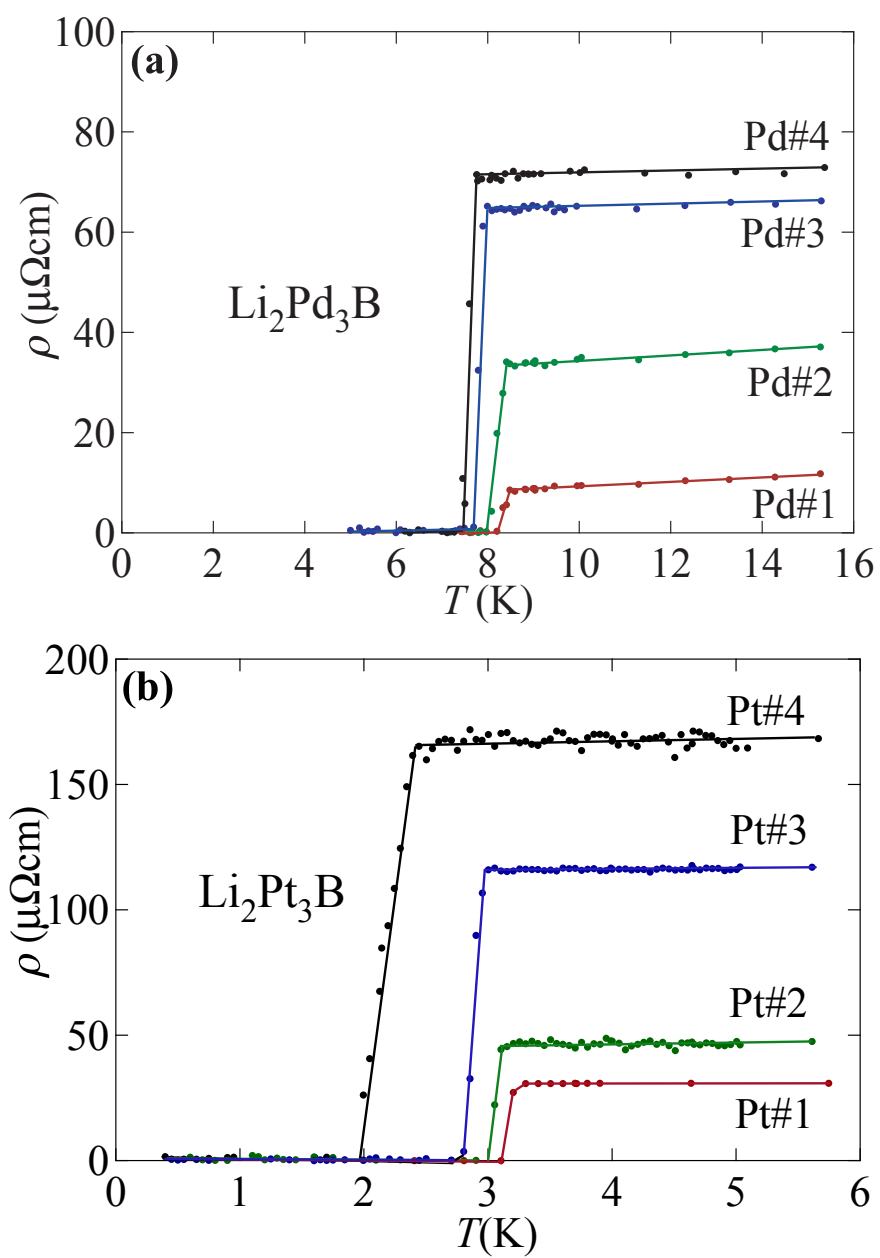


図 4.2.1 電気抵抗の温度依存性

4.3 超伝導相図の測定結果と考察

帯磁率と電気抵抗の測定から、スピン三重項が支配的な超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ で、転移温度の試料依存性が大きいことが分かった。更に、試料依存性を調べた。その結果を図 4.3.1 に示す、(a) が $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ 、(b) が $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の結果である。スピン一重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では転移温度はわずかに低下する。試料の質にあまり依存しないが、上部臨界磁場は増大していることが分かる。Pd#1 (3.06 T)、Pd#2 (3.58 T)、Pd#3 (4.03 T)、Pd#4 (4.23 T)であり、一番悪い試料 Pd#4 は一番いい試料 Pd#1 の約 1.5 倍の H_{c2} になっていることが分かる。これは Pippard の提唱した平均自由行程の式(1.4.6)に示すように、試料の質が低下すると平均自由行程が短くなり、有効コヒーレンス長が短くなることと一致している。有効コヒーレンス長は短くなることで上部臨界磁場 H_{c2} の式 (1.4.7) により、上部臨界磁場 H_{c2} が上がることが分かる。また、右上挿入グラフは非磁性不純物効果を想定した s 波超伝導の理論の計算結果であり[5]、これも実験の様子とよく似ていることが分かる。スピン一重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では s 波超伝導の振る舞いが観測されることがわかった。超伝導電子対は乱れに強く、有効コヒーレンス長が短くなる効果が現れる。

スピン三重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の相図を見ると明らかにスピン一重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と異なることが分かる。一番質のよい試料 Pt#1 から一番質の悪い試料 Pt#4 まで試料の質が悪くなって行くと転移温度も上部臨界磁場 (Pt#1 (1.80T)、Pt#2 (1.69T)、Pt#3 (1.63T)、Pt#4 (1.2T)) も減少しており、超伝導の電子対破壊が起きていることが強く示唆される。図 4.3.1 中の挿入グラフは 2 次元円筒フェルミ面上に p_z ラインノードを仮定したスピン三重項超伝導状態の p 波の非磁性不純物の理論計算の結果である[5]。理論計算でも転移温度と上部臨界磁場が下がっていて対破壊が起きている様子が示されている。 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は立方晶で 2 次元物質ではないので、2 次元円筒フェルミ面の計算はあくまでも参考結果ではあるが、非 s 波超伝導の場合は非磁性不純物によって対破壊が起きて超伝導ギャップが縮小することが分かる。 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は非 s 波超伝

導に類似の振る舞いを示めしていることがわかった。超伝導電子対は乱れで対破壊を起こし、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ で観測されたような s 波的な H_{c2} の増大は観測されない。

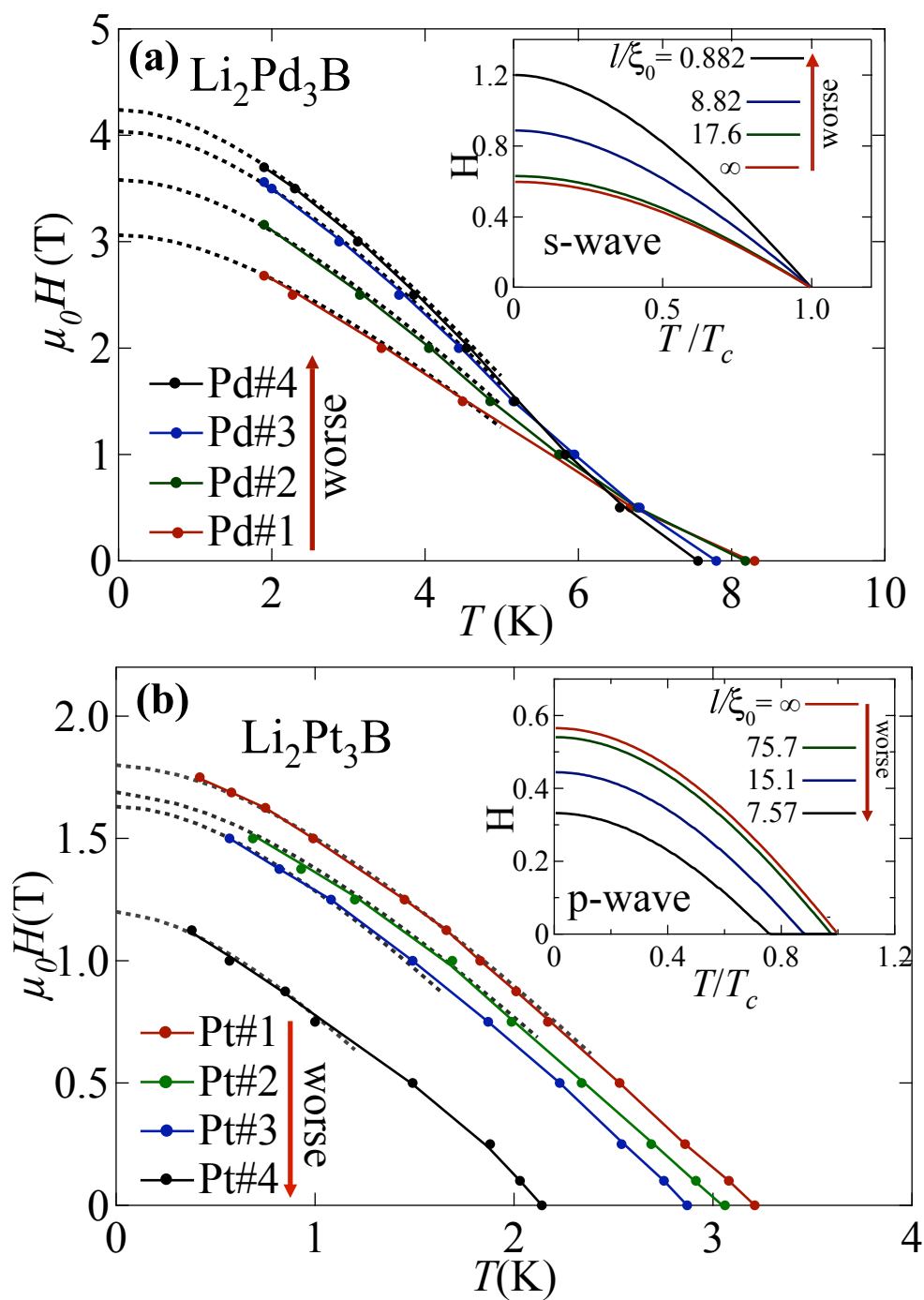


図 4.3.1 超伝導相図

4.4 コヒーレンス長 ξ と平均自由行程 l の考察

4.4.1 コヒーレンス長 ξ

コヒーレンス長は超伝導を担う電子対において、電子がお互いに対の相手として認め合う距離(相関距離)を意味し、式(1.4.5)に示すようにフェルミ面上での電子の速度 v_F に比例する一方で超伝導ギャップ Δ_0 に反比例する。s 波超伝導の場合、試料の質が悪くなると平均自由行程 l が短くなり、式(1.4.6)から ξ が短くなることが分かる。非 s 波の場合、試料の質が悪くなると平均自由行程 l が短くなっても、超伝導ギャップが縮小するため、 ξ は大きくなり、上部臨界磁場 $H_{c2}(0)$ が下がる可能性がある。

超伝導相図の $H_{c2}(0)$ の値から式(1.4.7)を利用してコヒーレンス長を求める。その結果を表 4.1.1 に示めす。s 波の超伝導の類似な振る舞いを示している超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では、 ξ は一番良い試料 Pd#1 ではコヒーレンス長は 10.97nm から一番悪い試料 Pd#4 では 7.77nm まで減少している。非 s 波の超伝導の類似の振る舞いを示めしている超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ では、 ξ は一番良い試料 Pt#1 ではコヒーレンス長は 13.50nm から一番悪い試料 Pt#4 では 16.57nm まで増大している(表 4.1.1)。

4.4.2 コヒーレンス長 ξ と平均自由行程 l

本章の 4.3 節に述べた超伝導の相図の測定結果から、スピン一重項支配的である $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では Pippard の提唱した平均自由行程の式(1.4.6)に示すように、試料の質が低下すると平均自由行程が短くなり、有効コヒーレンス長が短くなることで上部臨界磁場 H_{c2} が上がる。 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ は s 波の超伝導の類似な振る舞いを示しているが明らかにした。 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では Pippard が議論した単元素の超伝導の有効コヒーレンス長と同様の効果が起きていれば、式 (1.4.6) から $al^{-1} \propto \xi^{-1}$ になり、 $l^{-1} \propto \rho_{RR}$ であるため、残留抵抗とコヒーレンス長の逆数には $\rho_{RR} \propto \xi^{-1}$ の直線関係が期待される。図 4.4.1 では、横軸は残留抵抗、縦軸は $H_{c2}(0)$ から求め

た ξ^1 の関係を示している。グラフは直線関係を示しており、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ で観測された H_{c2} の増大は、Pippard が議論した s 波超伝導の有効コヒーレンス長の機構が原因であることがわかる。 $\rho_{RR} \propto \xi^{-1}$ の直線の y 切片の値から、乱れ効果がない $\rho_{RR} = 0$ ときの BCS コヒーレンス長 $\xi_0 = 11.6\text{nm}$ が得られた[1]

平均自由行程は残留抵抗から見積もることができる。T.P. Orlando[2] の平均自由行程の式は

$$l = 1.27 \times 10^4 (\rho_{\Omega cm} (n^{2/3} S / S_F))^{-1} \text{ cm} \quad (4.4.1)$$

この式で、 S_F は体積 $V = 1$ の時の球状フェルミ面を仮定したときのフェルミ面の表面積であり、 S はフェルミ面面積であり、 n は状態密度である。BCS コヒーレンス長[2] は

$$\xi_0 = 7.95 \times 10^{-17} (n^{2/3} S / S_F) (\gamma T_c)^{-1} \text{ cm} \quad (4.4.2)$$

になり、式(4.4.2)を式(4.4.1)に代入すると平均自由行程の式

$$l = 1.00965 \times 10^{-19} (\xi_0 \gamma T_c \rho_{RR}) \quad (4.4.3)$$

を得る。 $\xi_0(\text{m})$ はBCS コヒーレンス長、 $\gamma(\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-2})$ は電子比熱係数、 $T_c(\text{K})$ は転移温度、 $\rho_{RR}(\Omega\text{m})$ は残留抵抗である。式(4.4.1)では平均自由行程は超伝導のキャリア数 $n^{2/3}S/S_F$ と関係するがそれを BCS コヒーレンス長の式(4.4.2)で表すことができるので、式(4.4.3)を得られた。平均自由行程を計算した結果を表4.4.1にまとめている。また、平均自由行程が一番良い試料 Pd#1 (63.7nm)から一番悪い試料 Pd#4 (7.6nm)までに短くなることがわかる。 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では、乱れに対して明らかに対破壊を伴わない s 波超伝導的振る舞いを示めしていることが実験的に確かめられた。

式(1.4.5)の α は大きさが平均自由行程 l のオーダーの定数である。本研究での $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ では α の値は0.3になっている。それをPippardの議論した単元素ス

ズ $\alpha=0.8[3]$ の値と比べると小さい。 α の値が小さいということは、平均自由行程 l に対して超伝導のコヒーレンス長の変化が大きい。これは $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ がパリティ混合超伝導であるので、非 s 波成分が非磁性不純物に敏感で超伝導の変化が大きい可能性も考えられる。また、反対称スピン軌道相互作用が働いていることで超伝導の変化が大きいことも期待される。

スピン三重項が支配的である非 s 波超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ では、BCS コヒーレンス長 ξ_0 として最も質の良い試料のコヒーレンス長を用いて平均自由行程 l を見積もった。その結果を表 4.1.1 と図 4.4.2 に示してあり、試料の質が悪くなっていくと、平均自由行程 l が一番良い試料 Pt#1 (49.1nm) から一番悪い試料 Pd#4 (9.1nm) までに短くなっており、コヒーレンス長は長くなり、 $H_{c2}(0)$ は減少している。これは明らかにスピン一重項支配的である s 波に類似な超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と異なる振る舞いを示めている。

表 4.1.1 H_{c2} ξ ρ_{RR} l

$\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$	Pd#1	Pd#2	Pd#3	Pd#4
$H_{c2}(0)(T)$	3.06	3.58	4.03	4.23
$\xi(\text{nm})$	10.97	9.20	8.16	7.77
$\rho_{RR}(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	8.5	33.8	64.5	71.4
$l(\text{nm})$	63.7	15.9	8.3	7.6

$\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$	Pt#1	Pt#2	Pt#3	Pt#4
$H_{c2}(0)(T)$	1.80	1.69	1.63	1.2
$\xi(\text{nm})$	13.50	13.97	14.21	16.57
$\rho_{RR}(\mu\Omega \cdot \text{cm})$	30.7	47.4	115.9	165.3
$l(\text{nm})$	49.1	31.6	12.9	9.1

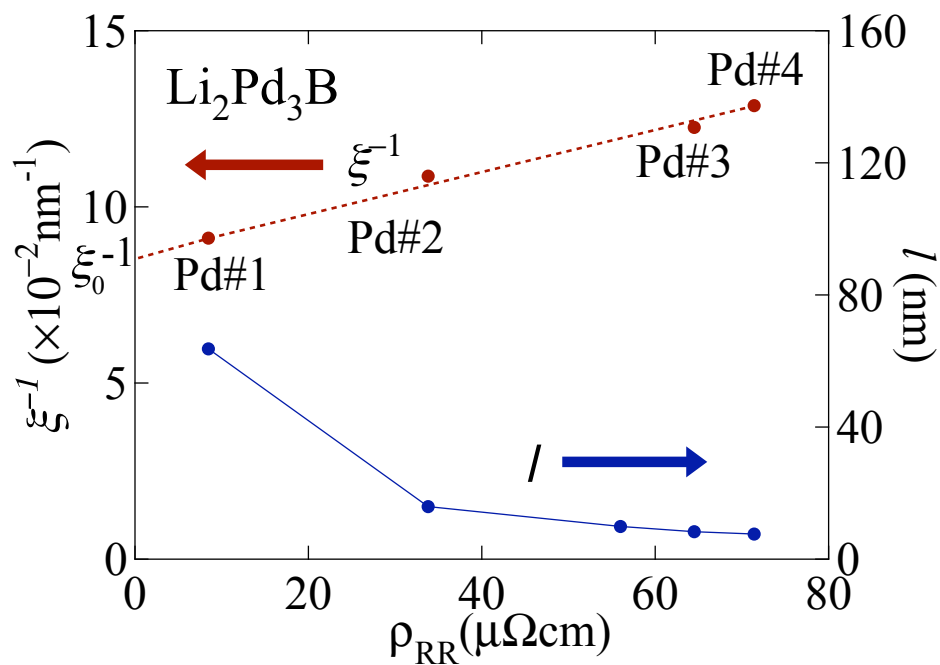


図 4.4.1 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ の ξ^{-1} と l の残留抵抗 ρ_{RR} の依存性

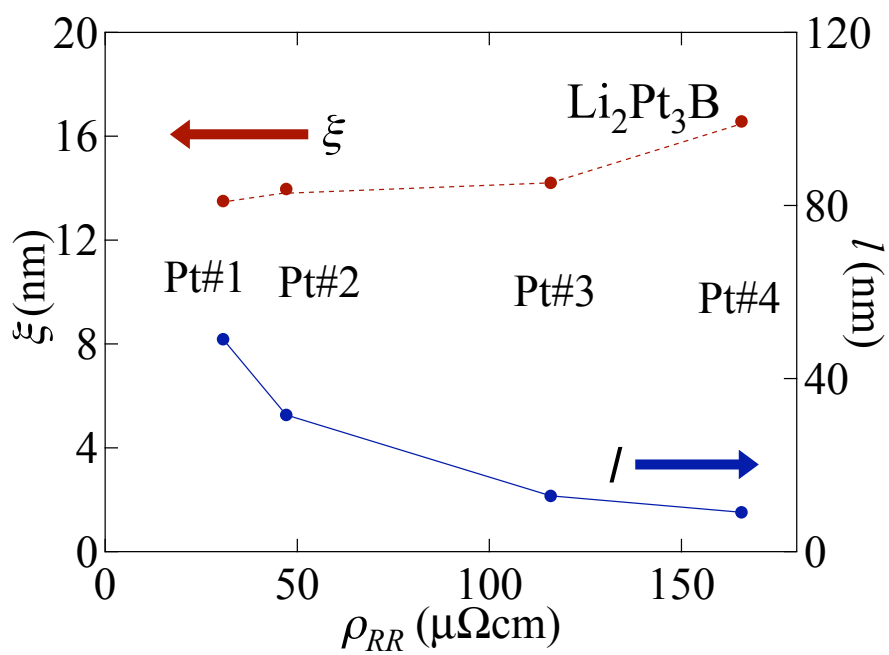


図 4.4.2 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の ξ と l の残留抵抗 ρ_{RR} の依存性

4.5 転移温度の試料依存性の考察

4.5.1 転移温度の残留抵抗の依存性

4.3 節で述べたように、超伝導相図からは、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の超伝導特性が明らかに異なることがわかった。次に、転移温度と残留抵抗で評価した試料の質の関係についての結果を図 4.5.1 に示す。図 4.5.1 (a)は $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$, (b)は $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の結果であり、横軸は残留抵抗 ρ_{RR} 、縦軸は転移温度 T_c である。グラフ中に式(4.4.3)から見積もった平均自由行程 l の値を示す。スピン一重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ の残留抵抗 ρ_{RR} は、一番質の悪い試料で $71.4 \mu\Omega\text{cm}$ (Pd#4)であり、一番いい試料 $8.5 \mu\Omega\text{cm}$ (Pd#1)の約 8.4 倍になっている。平均自由行程 l は一番質の悪い試料では 7.6nm (Pd#4)であり、一番質の良い試料では 63.7nm (Pd#1)の約 1/8 まで短くなる。このような試料の質の変化に対しての転移温度の変化を見ると、一番質の悪い試料 Pd#4 の転移温度(7.6K)は一番いい試料 Pd#1 (8.3K)と比べると約 10%下がる。等法的な三次元 s 波超伝導体では乱れで T_c は変化しないが $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ の転移温度はわずかに低下している。

その原因の一つの可能性として、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ は s 波支配的ではあるがパリティ混合超伝導のため、非 s 波成分が乱れに影響を受け転移温度下がる可能性もある。Yuan らの報告[4]では、非 s 波成分が約 2 割含まれていることが期待されている。反対称スピン軌道相互作用が小さい $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ の特長の一つかもしれない。

その他の原因として、超伝導ギャップの大きさに異方性があり、不純物で異方性が平均かされることで若干ギャップが減少して転移温度が低下する可能性もあると思われる。

図 4.5.1(b)に示すように、スピン三重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ では残留抵抗が最も大きい試料で $165.3\mu\Omega\text{cm}$ (Pt#4)であり、一番小さい試料 $30.7 \mu\Omega\text{cm}$ (Pt#1)の約 5.4 倍になっている。平均自由行程 l は、最も質の悪い試料が 9.1nm (Pt#4)で最も良い試料 49.1nm (Pd#1)の約 1/5.4 まで短くなっている。このような試料の質の変化に対しての転移温度の変化を見ると、最も質の悪い試料

Pt#4 の転移温度(2.14K)は一番いい試料Pt#1(3.21K)と比べると約33%下がっている。乱れに対して、スピン三重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ はスピン一重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と比べると明らかに超伝導電子対が壊れていることが分かる。

しかし、より詳細に調べると異常性があることがわかった。図 4.5.2 にその結果を示す。

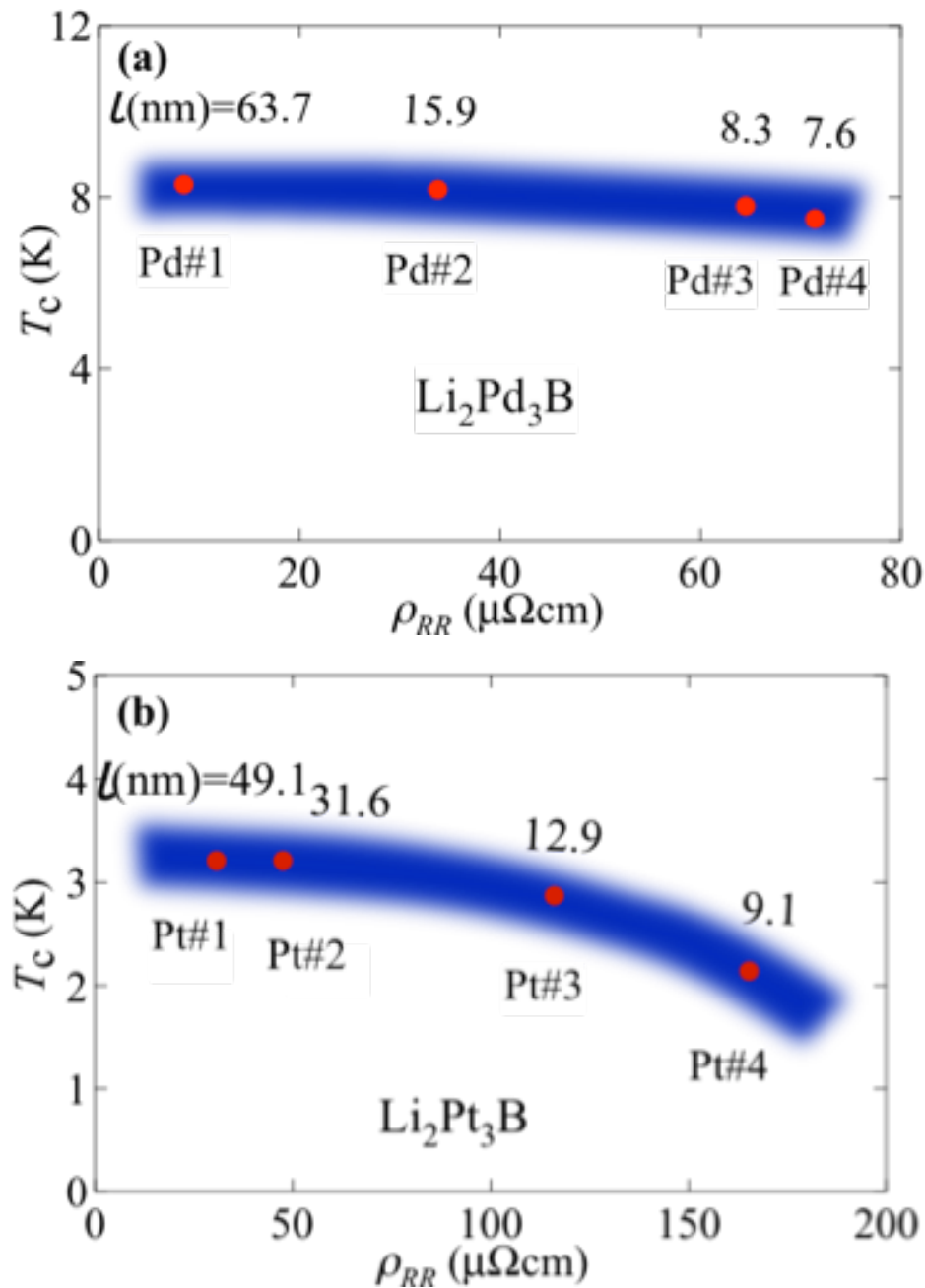


図 4.5.1 転移温度の残留抵抗 ρ_{RR} の依存性

4.5.2 転移温度の ξ_0/l の依存性

超伝導の物質の質の指標になる l/ξ_0 に対して転移温度の変化を調べた結果を図 4.5.2 に示す。横軸は l/ξ_0 の逆数であり、縦軸は一番質の良い試料の転移温度で規格化した転移温度 $T_c/T_{c\#1}$ である。横軸の ξ_0/l が大きいと試料の質が悪くなる。図 4.5.2 から見るとスピン三重項支配的超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の転移温度はスピナー重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と比べるとかなり下がっていて、超伝導電子対が壊れてギャップは縮小していることが分かる。しかし、左側の黒い実線は 2 次元円柱状フェルミ面で水平ラインノードの p_z 波を仮定したスピン三重項超伝導の非磁性不純物効果の理論計算の結果[5]であり、これと比べると転移温度の下がりはかなり鈍いことが分かる。また、パリティ混合超伝導体ではない純粋なスピン三重項超伝導体 SrRuO_4 の結果(●)と比べても超伝導電子対破壊かなり鈍いことが分かる。スピン三重項が支配的なパリティ混合超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は、乱れに対して強いことを明らかにした。

p 波超伝導が支配的なパリティ混合超伝導体の場合、最も単純に期待される効果として、乱れによってスピン三重項成分が先に壊れ、残った s 波成分が超伝導転移温度を維持するという考えがある。しかし、以下に述べるように、本研究の結果はこれでは説明できない。また、第一章 1.4.4 節に述べた Martin Phillips 効果によって s 波超伝導の T_c が増強される効果が加わったとしても、うまく説明できないことが分かる。それらのことについて考察する。

s 波超伝導と非 s 波超伝導に対する乱れの効果は、第一章の 1.4.2 節で述べている。s 波超伝導は非磁性不純物散乱に対して超伝導の位相が変わらないが、 k 空間で超伝導秩序変数の位相変化を伴う非 s 波超伝導では、非磁性不純物等の乱れによる散乱は s 波の磁性不純物が引き起こす random walk と同じような位相変化を生じるため超伝導の対破壊が起きて転移温度が下がる。スピン三重項非 s 波成分が支配的な $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は、非磁性不純物散乱を受けることで式 (1.4.2) のような位相変化を伴い対破壊効果が生じることが期待される。単純に考えると転移温度は式(1.4.4)

$$\ln \frac{T_c}{T_{c0}} = \psi\left(\frac{1}{2}\right) - \psi\left(\frac{1}{2} + \frac{\alpha}{2\pi k_B T_c}\right)$$

(T_{c0} は対破壊機構が存在しない時 ($\alpha = 0$) の臨界温度、 $\psi(z)$ はディ・ガンマ関数である) のように下がるはずである。

$\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ では、Yuan[4]らによると、反対称スピン軌道相互作用で分裂した二つのフェルミ面に対応するギャップ関数 $\Delta_{\pm} = \psi \pm t|g(k)|$ (ψ 、 t はスピン一重項とスピン三重項成分の平均振幅である) を詳しく見ると、 $t > \psi > 0$ の時に $\Delta_- = \psi - t|g(k)|$ ではマイナス符号が含まれるため $\Delta_- \leq 0$ になって、超伝導ギャップにラインノードが作れる可能性がある。 $\Delta_{\pm} = \psi \pm t|g(k)|$ では、 ψ 、 t はスピン一重項とスピン三重項成分の平均振幅であるため、ラインノードを作り出すのに反対称スピン相互作用 g の大きさが非常に重要であり、 g が大きいと超伝導ギャップにラインノードが作りやすくなる。超伝導ギャップにラインノードが作れる可能性がある Δ_- でフィットした結果では 6 割のスピン三重項 t 、4 割のスピン一重項 ψ のパリティ混合状態だと期待されている。乱れに対して単純な期待される効果としては、 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ で単純に 6 割のスピン三重項 t が全て消失し、残りの 4 割の s 波成分が超伝導を維持すると仮定する。第一章の 1.4.2 節の図 1.4.2 は磁性不純物により従来型 s 波超伝導の超伝導ギャップが壊れ、準粒子が生成される様子を示しているが、仮に、4 割の s 波成分が残る状態が、対破壊パラメータ α が約 0.5 を想定した状態密度と類似な状態だと仮定する。その結果、式 (1.4.4) の結果を示す図 1.4.3 から転移温度の低下率を見積もると転移温度がほぼ消える領域となる。つまり、パリティ混合状態で非 s 波成分が 6 割存在する場合は s 波成分が残っても転移温度の低下はかなり大きいことが予想される。仮に、ラインノードを仮定した純粋なスピン三重項超伝導の転移温度が消失する乱れ量 (図 4.5.2 の $\xi_0/l = 0.42$ 以上の値) で 6 割のスピン三重項成分が全て消失したとすると、この点に達するまでに $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の T_c は大きく減少することが期待されるが実験結果はそうではない。それを図 4.5.3 に簡単に模式で示している。転移温

度の急激な低下を第一章 1.4.4 節で述べた Martin Phillips 効果で補うと考えた場合、急激な T_c の増強成分が必要で、スピン三重項成分が全て消失して減少効果がなくなる後の $\xi_0/l = 0.42$ 以上では、 T_c が急激に増大することが期待されるが、実験結果はそうになっていない。

以上、かなり荒い仮定での議論からではあるが、スピン三重項非 s 波成分が支配的な $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の乱れ効果は単純に非 s 波超伝導が先に壊れて s 波成分が残るというシナリオでは説明が難しいと思われる。この物質では、超伝導ギャップのラインノードを作り出すのに反対称スピン相互作用 g の大きさが非常に重要であり、 g 大きいと超伝導にラインノードが作りやすくなる。第一章 1.3 節でパリティ混合超伝導の説明で示したように、ラインノードが作れる Δ_- のほうが大きいフェルミ面である。また、1.5.6 節の図 1.5.9 の $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ のフェルミ面の断面図を見ると片方のフェルミ面が消えていることがわかった。もし、小さいフェルミ面が消えたとすると、残りの大きいフェルミ面に対してはラインノードを持つ Δ_- の超伝導秩序パラメーターになる。スピン三重項支配的である $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の超伝導ラインノードは反対称スピン軌道相互作用が働くことで形成されると期待される。このようなパリティ混合超伝導状態で、反対称スピン軌道相互作用が作り出す超伝導の秩序パラメーターの位相分布に起因する対破壊には、非磁性不純物等の乱れに強くなる何らかの機構の存在が強く示唆される。

パリティ混合超伝導状態で非 s 波成分が乱れに強くなっている機構として、強い反対称スピン軌道相互作用により伝導電子のスピンが運動量方向に対して特異な状態で固定されていることが効いている可能性も考えられる。1.4.2 節で述べたように、乱れに対しての超伝導状態の位相変化は random walk 同じように考

えた場合は、式(1.4.2)に示すような $\Delta\varphi = \sqrt{\langle \frac{d\varphi}{dt} \rangle^2 (t/\tau)} \sim \sqrt{\langle \frac{d\varphi}{dt} \rangle^2 (t\tau)}$ で与えられ、その結果に T_c が低下する。フェルミ面上で異なる位相が分布する非 s 波超伝導では、式中の色々な状態の全体平均 $\langle \rangle$ が成立するには、乱れで散乱されて k がランダムに移動しなければならない。しかし、強い反対称スピン軌道相互作用

により伝導電子のスピンが運動量方向に対して特異な状態で固定されている場合、このランダムな散乱条件を満たさない可能性がある。すなわち、 k 空間で電子の散乱先が制限される等が原因で、位相変化量が抑制され、超伝導の対破壊が抑制されると期待される。

強い反対称スピン軌道相互作用が働くパリティ混合超伝導状態では、スピンが固定されている効果を適切に考慮した散乱の理論が必要と思われる。現在、パリティ混合超伝導状態での乱れ効果の理論は複数の報告あり[6-9]、強い反対称スピン軌道相互作用を取り入れているものの、まだ十分には実験結果を再現できていないか、理論的に不明な部分が含まれており、適切な理論が望まれる。

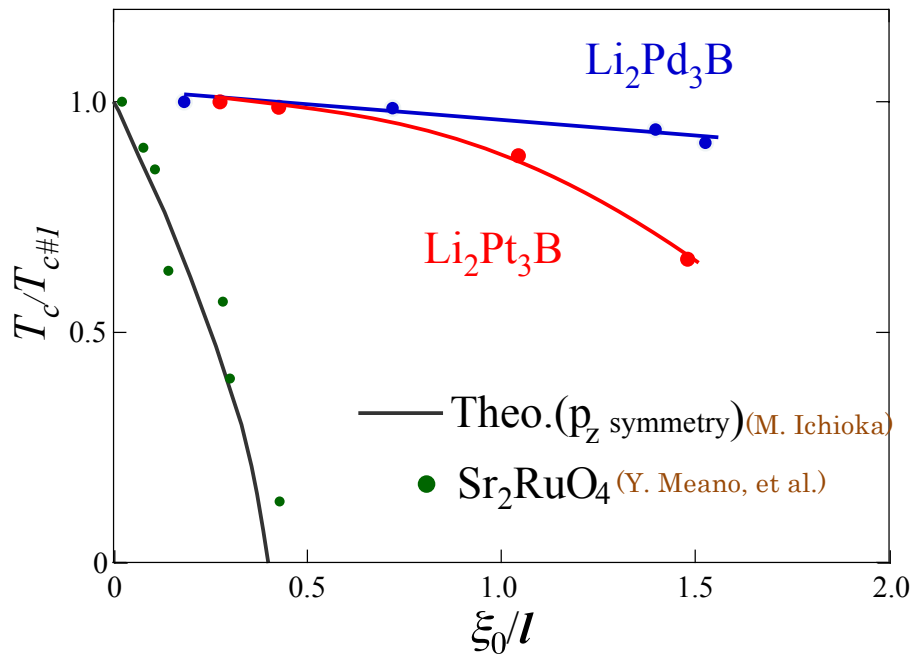


図 4.5.2 転移温度の ξ_0/l の依存性

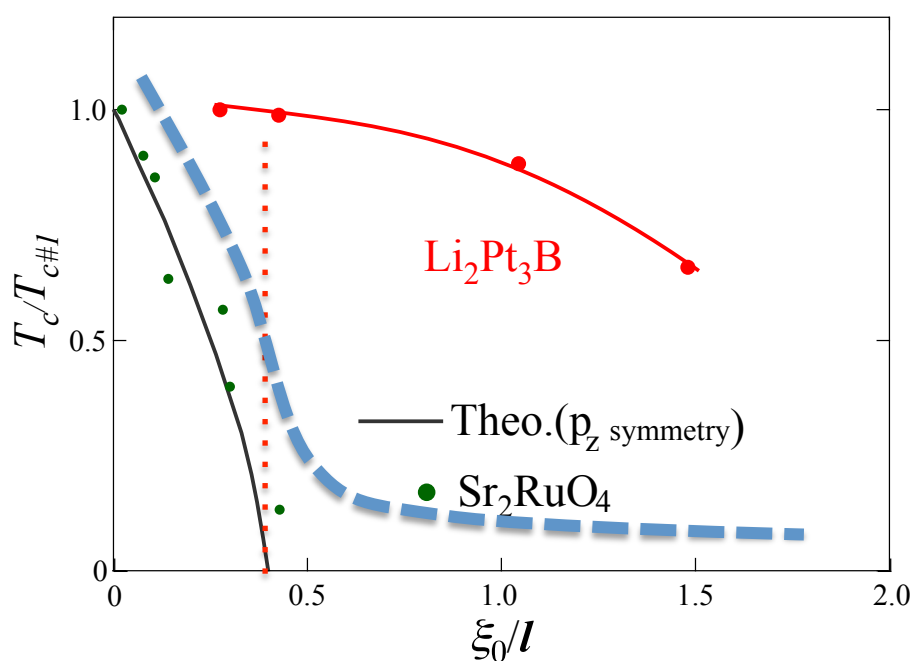


図 4.5.3 パリティ混合超伝導の期待された単純な乱れ効果

参考文献(第 4 章)

- [1] G.Bao, Y.Inada, S.Harada and G-q Zheng, J. Phys: Conf.Ser.391 (2012) 012084.
- [2] T.P.Orlando et al., Phys. Rev. B 19 (1979) 4545.
- [3] A.B.Pippard, Proceedings the Royal Society A. 216 (1953) 547-568.
- [4] H.Q.Yuan, D.F.Agterberg, N.Hayashi, P.Badica, D.Vandervelde, K.Togano, M.Sigrist, and M.B.Salamon, Phys. Rev. Lett. 97 (2006) 017006.
- [5] M. Ichioka, private communication.
- [6] V.P. Mineev, K.V. Samokhin, Phys. Rev. B 75 (2007) 184529.
- [7] P.A. Frigeri, D.F. Agterberg, I. Milat, and M. Sigrist, Hu, Eur. Phys. J. B 54, 435–448 (2006).
- [8] H. Shimahara, Journal of the Physical Society of Japan 82 (2013) 024703.

第五章 結論とこれからの展望

第四章に述べたように、 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ と $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ の乱れ効果を調べた結果、スピン一重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pd}_3\text{B}$ は s 波超伝導に類似な超伝導特性を示し、スピン三重項支配的である超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は非 s 波超伝導に類似な超伝導特性を示めすことを明らかにした。特に、両物質の磁場温度超伝導相図では明確に超伝導特性が異なることを初めて明らかにした。

しかし、スピン三重項支配的超伝導体 $\text{Li}_2\text{Pt}_3\text{B}$ は乱れに対して、パリティ混合超伝導状態ではない通常の非 s 波超伝導に比べると転移温度の下がり方が鈍い。p 波超伝導が支配的なパリティ混合超伝導体の場合、最も単純に期待される効果として、乱れによってスピン三重項成分が先に壊れ、残った s 波成分が超伝導転移温度を維持するという考えがあるが、本研究は、これでは説明できないことを明らかにした。また、Martin Phillips 効果等によって s 波超伝導の T_c が増強される効果が加わったとしてもうまく説明できない。スピン三重項が支配的なパリティ混合超伝導状態では、反対称スピン軌道相互作用に起因する超伝導秩序パラメーターの位相分布が原因の対破壊では、非磁性不純物等の乱れに強くなる何らかの機構の存在が強く示唆される。

パリティ混合超伝導状態では、強い反対称スピン軌道相互作用により伝導電子のスピンが運動量に対して特異な方向に固定される。これが、ランダムな位相変化を仮定する散乱を抑制する可能性があるかもしれない。強い反対称スピン軌道相互作用が働くパリティ混合超伝導状態では、スピンが固定されている効果を適切に考慮した散乱の理論が必要と思われる。

この物質の具体的なバンドやフェルミ面を考慮した乱れ効果の機構の解明もこれからの課題として重要だと思われる。Shishidou らは反対称スピン軌道相互作用の大きさの違いがバンド分裂の違いを生み、フェルミ面の様子が大きく異なることを示している[1]。単結晶を合成して具体的なバンド構造やフェルミ面を明らかにし、不純物のサイト依存性も詳しく調べ、パリティ混合超伝導のメカニズムを明らかにすることが重要である。

参考文献（第 5 章）

- [1] T. Shishidou, *private communications*.

謝辞

本研究を行うにあたり数多くの方々にお世話になりました。お世話になった皆様に心から感謝いたします。

稲田佳彦教授に指導教員として7年間御指導していただきました。通じないところがいくらあっても、いつでも必ず理解できるまで説明してくださり、実験手法や装置原理など研究に関する知識を本当に細やかに教えていただきました。心配なことがあっても研究活動に参加させてくださり、任せてくださり、様々な物理的、教育的背景を持つ研究を行う機会や経験を積む機会を与えてくださいました。心から深く感謝いたします。

鄭国慶教授に指導教員として3年間御指導していただきました。研究の内容、測定や結果の解釈などを指導してくださり、研究を進める方法などを教えていただきました。研究活動にも参加させてくださり、貴重な経験を積むことができました。心から感謝いたします。

大嶋孝吉教授には博士の研究を始まった時から研究の背景として物理の知識をたくさん教えてくださり、研究に関する本や物理学者の紹介や英語などを教えてくださいました。副査として研究発表の貴重なアドバイスをいただきまして、心から感謝いたします。

市岡優典教授には研究の重要な理論計算結果を与えていただき、研究の理論の難しい解釈から細かい質問まで懇切な指導をいただき、研究に重要なディカッションをいただき、心から感謝いたします。

俣野和明博士、川崎慎司准教授には研究の実験や質問などに熱心に、丁寧に教えていただきました。

京都大学の前野悦輝教授には共同研究者としてお世話になりました。重要な実験装置を使用させていただき、研究方針等にも貴重な御助言をいただきました。

京都大学の江口学博士には共同研究者として大変お世話になりました。実験にずっと協力していただき、結果の解釈や研究の細かい質問にも様々な面で議論していただきました。

伊藤恵司準教授には日々の研究の実験や質問に丁寧に教えていただきました。

広島大学の獅子堂達也助教には、重要なバンド計算の結果を与えていただき、また、重要なディスカッションをいただきました。

また、日々の研究をするにあたり、小野晶子さん、鈴木啓介さん、稲田研究室の皆様、鄭研究室の皆様をはじめとして理学部の物理学科の先生方には多方面でお世話になりました。

最後に、家族の皆様に深く感謝いたします。

皆様、誠にありがとうございました。